

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-311234

(43)Date of publication of application : 02.12.1997

(51)Int.Cl.

G02B 6/12
C08L 33/26
C08L 39/00
C08L 83/04

(21)Application number : 08-148655

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 20.05.1996

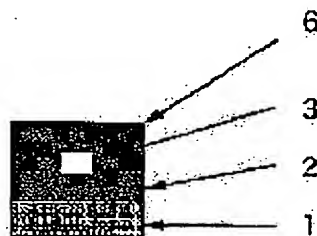
(72)Inventor : NAKAJO YOSHIKI
KOBAYASHI MASAOKI

(54) ORGANIC/INORGANIC HIGH-POLYMER COMPOSITE OPTICAL WAVEGUIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-polymer composite optical waveguide with which refractive index control is easy, loss is low and which has high heat resistance by using an org./inorg. high-polymer composite having excellent transparent as a core and clads.

SOLUTION: Both of the core part 3 and the clad parts 2, 6 of this optical waveguide are composed of the org./inorg. high polymer composite which contains a metallic high-polymer material obtd. by preferably hydrolyzing an org. metal compd., polyoxazoline or polydimethyl acrylamide as a high-polymer material having an amide bond and, if necessary, a high-polymer material having a polar group and in which the org. components and the inorg. components are combined.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.09.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-311234

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12			G 0 2 B 6/12	N
C 0 8 L 33/26	L J V		C 0 8 L 33/26	L J V
39/00	L J Y		39/00	L J Y
83/04	L R Y		83/04	L R Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-148655

(22) 出願日 平成8年(1996)5月20日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 中條 善樹

京都府京都市左京区北白川西蔦町2

(72) 発明者 小林 正明

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

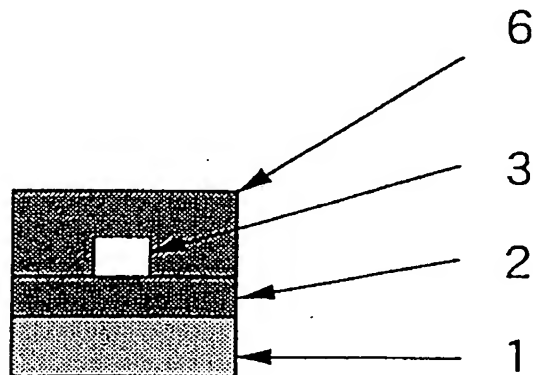
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機・無機高分子複合体光導波路

(57) 【要約】

【課題】 透明性に優れた有機・無機高分子複合体をコアおよびクラッドとして、屈折率制御が容易で、低損失で、耐熱性の高い高分子複合体光導波路を提供する。

【解決手段】 コア部分と、クラッド部分がともに、
A. 有機金属化合物を好ましくは加水分解して得られた金属高分子物質と、B. アミド結合を有する高分子物質としてポリオキサソリンあるいはポリジメチルアクリルアミドと、必要に応じC. 極性基を有する高分子物質とを含有し、有機成分と無機成分が複合化した有機・無機高分子複合体から構成されている光導波路。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子物質のコア部分と、

このコア部分を囲み、コア部分より低い屈折率を有する高分子物質のクラッド部分とを有し、

前記コア部分およびクラッド部分の高分子物質がともに、

置換基を有することがある炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物から誘導された金属高分子物質と、

オキサゾリン系ポリマーおよびジメチルアクリルアミド系ポリマーから選ばれたアミド結合を有する高分子物質とを含有する有機・無機高分子複合体を含む有機・無機高分子複合体光導波路。

【請求項2】 前記金属高分子物質が下記式Iで表わされる化合物の加水分解重合による高分子である物質請求項1の有機・無機高分子複合体光導波路。

式I



(式中、R₁ はアルキル基またはアリール基を表わす。

R₂ は低級アルキル基を表わし、R₁ およびR₂ は、それぞれそれが複数存在する場合、互いに異なっているもよい。mは1または2の整数を示す。)

【請求項3】 前記アミド結合を有する高分子物質100重量部に対して、前記金属高分子物質となる有機金属化合物を10～5000重量部用いる請求項1または2の有機・無機高分子複合体光導波路。

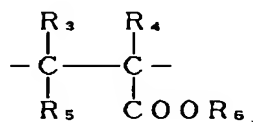
【請求項4】 前記コア部分およびクラッド部分がともに、

前記有機金属化合物から誘導された金属高分子物質と、前記アミド結合を有する高分子物質と、さらに極性基を有する高分子物質とを含有する有機・無機高分子複合体を含む請求項1～3のいずれかの有機・無機高分子複合体光導波路。

【請求項5】 前記極性基を有する高分子物質が、下記式IIで表わされるくり返し単位を有するメタクリレート系ポリマーである請求項1～4のいずれかの有機・無機高分子複合体光導波路。

【化1】

式II



(式中、R₃、R₅ は、それぞれ水素原子、重水素原子またはハロゲン原子である。R₄ は水素原子、重水素原子、重水素化メチル基またはハロゲン原子である。R₆ はアルキル基、重水素化アルキル基またはパーハロゲン化アルキル基を表わす。)

【請求項6】 前記アミド結合を有する高分子物質100重量部に対して、前記極性基を有する高分子物質を3

000重量部以下、前記金属高分子物質となる有機金属化合物を10～5000重量部用いる請求項4または5の有機・無機高分子複合体光導波路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光集積回路・光通信等に用いられる高分子光導波路、特に有機・無機高分子複合体光導波路に関する。

【0002】

【従来の技術】 光信号の伝送媒体である光導波路として、最も一般的に知られている光学部品に光ファイバをあげることができる。これらの光学部品では低光損失、広帯域特性が求められ、この点から石英および多成分ガラスや、無機単結晶等の無機系材料が広く使用されている。近年、B-ISDNなどの大容量情報処理が必要な情報通信分野において、電気配線が有する伝送帯域の限界に対処するものとして光配線方法が提案されており、その一つに平面基板上に形成される高分子光導波路の適用が考えられている。

【0003】 この光導波路の基本材料となる有機系高分子は、無機系材料に比べて多くの機能性化合物、官能基の導入が可能であることや、材料コストが低く、加工性がよい等の特徴を持つので、光学用材料として現在までに数多くの開発がなされている。例えば黒川隆志らのアプライド オプティクス (Appl. Opt.) 第17巻、4号、646頁～647頁、1978年や、特公昭61-13201号公報には、選択的光重合法により、ポリカーボネート中に含ませたドーパント (アクリル系モノマーの一つであるアクリル酸メチル) を光照射により選択的に重合、あるいはポリマーと反応させることで、屈折率を変化させ、パターン状の光導波路を作製する手法が開示されている。しかしこれらの選択的光重合法では紫外線の照射条件を厳密に定める必要性があり、また、溶媒の揮発条件により、モノマー含量が変化して屈折率が微妙に変化するという欠点がある。

【0004】 また、ポリメチルメタクリレートの分子中の水素を重水素化やフッ素化処理を行い、光導波路を試作して光伝搬損失を測定したところ、0.1dB/cm以下といった低損失化を達成した報告が吉村了行らのエレクトロニクス レターズ (Electron. Lett.), 第28巻、2135頁～2136頁、1992年に掲載されており、この内容が特公平6-43464号公報に開示されている。しかし、ポリメチルメタクリレート系のガラス転移温度は一般に100℃前後である。このため実際の光部品としての信頼性を考慮したとき、耐熱温度の上限は70℃程度であると考えられている。従って、実用的には不安が残る。

【0005】 さらに、耐熱性の向上のみならず、さらなる低損失化、耐湿性の改善をも目的に、水素原子を重水素原子に置換したポリシロキサンを用いた光導波路が、

特開平3-188402号公報に、また、分子中の水素原子の一部または全部をフッ素化したポリイミドを用いた高分子光導波路が、特開平4-328504号公報にそれぞれ開示されている。これら高分子では200℃以上の耐熱性や近赤外波長領域での低損失化を達成できる光導波路を提供できる。しかし、高分子光導波路として適用する材料の低コスト化を図る上では、重水素化処理等を施した高分子のみを用いるのが妥当であるとするのは疑問である。

【0006】このように従来の技術では前記のような有機高分子化合物のみ、あるいはガラス導波路に代表されるように、無機高分子材料のみを用いたものが主である。ところで、有機材料と無機材料を組み合わせた材料も、いわゆる複合材料として数多く知られている。例えば、有機高分子に無機物を添加するフィラーの考え方や、金属表面を有機高分子で修飾するコーティング手法は、工業的に幅広く利用されている。これらの複合材料ではそれぞれの素材の特性を維持しつつ、さらに新しい機能を付加させようとするところに特徴がある。これに対して異なった材料を分子レベルで組み合わせると、前述の基本的な素材とは全く異なった新しい材料が期待できる。すなわち、一般的に材料としての特性、例えば機械的特性、熱的特性などは、その集合体の性質として発現することから注目を集めている。

【0007】このような複合化材料を光部品に適用した報告がある。例えば、インテグレートッド オプティクス アンド オプティカル コミュニケーション 国際会議(Integrated Optics and Optical Communication) 1995講演予稿集、TuD1-5、71頁には、シロキサンネットワーク骨格中にメタクリレート基を置換基として導入した化合物(登録商標名 ORMOCER)で光導波路を試作した報告が行われている。

【0008】また、金属酸化物ゲルの3次元微細骨格中に、特定の有機高分子を均一に分散させた複合体が知られている。例えば、特開平3-212451号公報には、加水分解重合性を有する有機金属化合物をゲル化させ、生成した金属酸化物ゲルの微細骨格中にアミド結合を有する高分子が均一に分散した有機・無機複合体が得られると記載されており、さらにこの複合体は透明で、膜状等に成形できることが開示されている。しかし、単純に有機物と無機物を混合させても、有機成分と無機成分との相溶性が劣るためにこれらの複合体は不均質となり、有機高分子と無機物質が相分離してしまうことになる。このため、有機高分子と無機物質との特性が有効に発現しない場合が多い。また、この複合体は、有機ケイ素化合物と組み合わせられる高分子がアミド結合やウレタン結合などを有する高分子、特に、水溶性ポリマーに限定される。そのため、汎用の有機高分子と無機高分子とを複合化することが困難であり、用途が限定されてしま

う。

【0009】特開平6-322278号公報では、特開平3-212451号公報に開示された内容をさらに発展させ、汎用の有機高分子であっても無機高分子と複合化し、透明性、均質性に優れた無機・有機複合高分子が得られることが開示されている。しかしながら、このような複合体高分子が光学材料として適しているか、またこれらを適用した光導波路や他の光集積回路を作製することが可能であるのかといった検討はなされていない。

【0010】

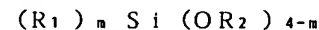
【発明が解決しようとする課題】高分子光導波路用材料に要求される項目は、低光損失(いわゆる、透明であること)であり、精密な屈折率制御が可能であり、環境特性の一つである耐熱性が優れていること等である。また高分子光導波路を作製する上で、光導波路用材料が希望する所定の膜厚に成膜可能であることや、材料の合成が簡易であることや、材料コストが低いことも重要な項目である。従って、本発明の目的は、前記の高分子光導波路用材料としての要求項目を満たす有機・無機高分子複合体を用いた高分子光導波路を提供することである。

【0011】このような目的は、下記の構成によって達成される。

(1) 高分子物質のコア部分と、このコア部分を囲み、コア部分より低い屈折率を有する高分子物質のクラッド部分とを有し、前記コア部分およびクラッド部分の高分子物質がともに、置換基を有することがある炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物から誘導された金属高分子物質と、オキサゾリン系ポリマーおよびジメチルアクリルアミド系ポリマーから選ばれたアミド結合を有する高分子物質とを含有する有機・無機高分子複合体を含む有機・無機高分子複合体光導波路。

(2) 前記金属高分子物質が下記式Iで表わされる化合物の加水分解重合による高分子である物質上記(1)の有機・無機高分子複合体光導波路。

式I



(式中、R₁ はアルキル基またはアリール基を表わす。R₂ は低級アルキル基を表わし、R₁ およびR₂ は、それぞれそれが複数存在する場合、互いに異なってもよい。mは1または2の整数を示す。)

(3) 前記アミド結合を有する高分子物質100重量部に対して、前記金属高分子物質となる有機金属化合物を10~5000重量部用いる上記(1)または(2)の有機・無機高分子複合体光導波路。

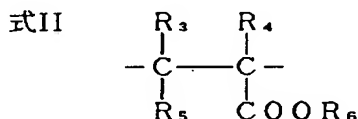
(4) 前記コア部分およびクラッド部分がともに、前記有機金属化合物から誘導された金属高分子物質と、前記アミド結合を有する高分子物質と、さらに極性基を有する高分子物質とを含有する有機・無機高分子複合体を含む上記(1)~(3)のいずれかの有機・無機高分子複

合体光導波路。

(5) 前記極性基を有する高分子物質が、下記式IIで表わされるくり返し単位を有するメタクリレート系ポリマーである上記(1)～(4)のいずれかの有機・無機高分子複合体光導波路。

【0012】

【化2】



【0013】(式中、R₃、R₅は、それぞれ水素原子、重水素原子またはハロゲン原子である。R₄は水素原子、重水素原子、重水素化メチル基またはハロゲン原子である。R₆はアルキル基、重水素化アルキル基またはパーハロゲン化アルキル基を表わす。)

(6) 前記アミド結合を有する高分子物質100重量部に対して、前記極性基を有する高分子物質を3000重量部以下、前記金属高分子物質となる有機金属化合物を10～5000重量部用いる上記(4)または(5)の有機・無機高分子複合体光導波路。

【0014】なお、本発明の有機・無機高分子複合体の一部は、特開平6-322136号公報、同6-322278号公報、熱硬化性樹脂 vol. 16 No.2 (1995) 31～36頁、Advances in Polymer Science vol. 100 (1992) 11～29頁等に開示されているが、これらには導波路に用いる旨の示唆はない。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子のコア部分と、このコア部分を囲み、コア部分より低い屈折率を有する高分子のクラッド部分とを有し、前記コア部分とクラッド部分とがともに、

A. 置換基を有することが可能な炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物から誘導された金属高分子物質と、

B. アミド結合を有する高分子物質のうち、オキサゾリン系あるいはジメチルアクリルアミド系のポリマーと、必要に応じてC. 極性基を有する高分子物質とを含む有機・無機高分子複合体から形成される。

【0016】

【発明の実施の形態】Aの有機金属高分子物質を形成するための置換基を有することがある炭化水素基と、少なくとも2つの加水分解性有機基とを有する有機金属化合物としては、有機ケイ素化合物であることが好ましい。特に好ましい有機ケイ素化合物は、下記式化Iで表わされる。

【0017】式I (R₁)_nSi(OR₂)_{4-n}

【0018】式I中、R₁は置換基を有してもよい炭素数1～4程度の低級アルキル基を示し、あるいは置換基

を有してもよいアリール基を表わす。R₂は炭素数1～4程度の低級アルキル基を表わし、R₁およびR₂はそれぞれmの値に従い複数存在するときは互いに異なってもよい。mは0～2の整数を示す。

【0019】このような有機ケイ素化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等があげられる。

【0020】特に好ましい有機ケイ素化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等である。

【0021】なお、これらの有機ケイ素化合物には屈折率制御のためや、組成物の硬度の調整のため、必要に応じてm=3のモノアルコキシシランを添加してもよい。これらの有機ケイ素化合物は部分的に重合していてもよい。使用する化合物の重合度は1～30程度が好ましい。また有機ケイ素化合物は異種のもを2種類以上使用できる。有機・無機高分子複合体の組成物として、特に好ましくは下記のポリオキサゾリンやジメチルアクリルアミドを含むので各成分の割合を広い範囲で使用しても均質であるという特色がある。

【0022】Bのアミド結合を有する高分子物質は、オキサゾリン系ポリマーあるいはジメチルアクリルアミド系ポリマーである。オキサゾリン系ポリマーとしては、置換基を有してもよいオキサゾリンの高分子化合物であり、この高分子化合物と等価なポリエチレンイミンのN-アシル化合物をも含む。なお、特に断りがない限り、置換基を有してもよいオキサゾリンを単にオキサゾリンと称し、置換基を有してもよいオキサゾリン系ポリマーを単にポリオキサゾリンと称することがある。また、ジメチルアクリルアミド系ポリマーは、置換基を有してもよいジメチルアクリルアミドの高分子化合物である。このポリマーも単にポリジメチルアクリルアミドと称す

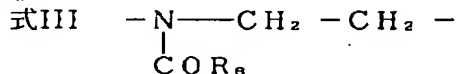
7

ことがある。そして、これら高分子化合物は、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

【0023】アミド結合を有するポリマーとしてのオキサゾリン系ポリマーは下記式IIIのくり返し単位をもつものが好ましい。

【0024】

【化3】



【0025】(式中、R₈は水素原子、重水素原子または置換基を有してもよいアルキル基もしくはアリール基を表わす。)

【0026】前記R₈で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、デシル基等の炭素数1~10のアルキル基が好ましい。特に好ましいアルキル基としては、炭素数1~4の低級アルキル基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基をあげることができる。

【0027】アルキル基の好ましい置換基としては、例えば、重水素原子や、フッ素原子、炭素数1~4程度のアルコキシ基、カルボキシ基、アルキル部分の炭素数が1~4程度のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。

【0028】アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が好ましく、アリール基の置換基としては、例えば、前記重水素原子や、フッ素原子、炭素数1~4程度のアルキル基、炭素数1~4程度のアルコキシ基、アルキル部分の炭素数が1~4程度のアルコキシカルボニル基等が好ましい。

【0029】R₈の置換アルキル基の具体例としては、その重水素置換したアルキル基を含め、例えば、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ペンタフルオロエチル基、メトキシカルボニルエチル基等が特に好ましい。アリール基としては、フェニル基、4-メチルフェニル基や、4-フルオロフェニル基が特に好ましい。またこれら置換基中の水素原子を重水素化したものも含むことができる。特に好ましいオキサゾリンは2-オキサゾリンの他、R₈が炭素数1~2の低級アルキル基のものを挙げることができる。

【0030】すなわち、式IIIのくり返し単位としては、オキサゾリンまたは2-R₈-2-オキサゾリン(R₈は前記と同義)の開環重合体であることが好ましい。

【0031】このようなオキサゾリンの高分子は1種または2種以上で使用することができる。なお、ポリオキサゾリンはホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。コポリマーとしては、ポリジメチルアクリルア

8

ミド、ポリビニルピロリドンやポリスチレン等とブロック共重合体を挙げることができる。また、ポリオキサゾリンは他のポリマーにポリオキサゾリンがグラフトした共重合体であってもよい。骨格ポリマー鎖としてはポリシロキサン、ポリスチレン等が使用できる。ポリオキサゾリンは重合度10~100程度であり、ポリマー中にオキサゾリン単位が10~100wt%程度含有されていることが好ましい。

【0032】なお、ポリオキサゾリンは置換基を有してもよいオキサゾリンを、触媒の存在下で開環重合することにより得られる。触媒としては、例えば、硫酸ジメチル、p-トルエンスルホン酸アルキルエステル等の硫酸エステルやスルホン酸エステル；ヨウ化アルキル(例えば、ヨウ化メチル)等のハロゲン化アルキル；フリーデルクラフツ触媒の内、金属フッ化物；硫酸、ヨウ化水素、p-トルエンスルホン酸等の酸や、これらの酸とオキサゾリンの塩である、オキサゾリニウム塩等が使用できる。

【0033】ポリジメチルアクリルアミドは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、その重量平均分子量は、400~200,000、特に500~200,000程度、ジメチルアクリルアミド単位は10~100wt%含有されていることが好ましい。モノマーとしては、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン等が使用できる。

【0034】ポリオキサゾリンとポリジメチルアクリルアミドは単独でも、併用しても使用することができる。ポリオキサゾリンとポリジメチルアクリルアミドは種々の有機高分子に対して高い相溶性を示す。特にポリオキサゾリンは広範囲の有機高分子に対する相溶性が高く、ポリジメチルアクリルアミドは例えばエステル結合を有する高分子との相溶性が高い。ポリオキサゾリンとポリジメチルアクリルアミドは単独でも、併用しても使用することができるが、併用する場合の量比は任意である。

【0035】なお、ポリオキサゾリンおよび/またはポリジメチルアクリルアミドに加え、さらにBとしてポリビニルピロリドンを併用することもできる。

【0036】ポリビニルピロリドンは、ピロリドン基に例えば炭素数1~5のアルキル基やアリール基等の置換基が結合したものであってもよく、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよく、その重量平均分子量は、20,000~1,500,000程度、ビニルピロリドン単位は10~100wt%含有されていることが好ましい。モノマーとしてはスチレン、メチル(メタ)アクリレート、ジメチルアクリルアミド等が使用できる。ポリビニルピロリドンはポリオキサゾリンやポリジメチルアクリルアミドとの総計の50wt%以下使用できる。

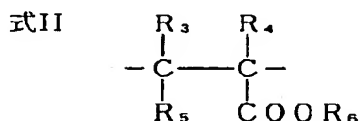
【0037】必要に応じ使用されるCの極性基を有する高分子物質としては、骨格中または側鎖にカルボニル基

9

をもつものが好ましく、下記式IIのくり返し単位をもつメタクリレート系ポリマーであることが好ましい。

【0038】

【化4】



【0039】式II中、R₃、R₅は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、重水素原子、あるいはハロゲン原子を表わす。R₄は水素原子、重水素原子、メチル基、重水素化メチル基、あるいはハロゲン原子を表わす。R₄は、特にそれぞれ炭素数1～5程度のアルキル基、重水素化アルキル基あるいは、パーハロアルキル基、特にC_n・X_{2n+1}で示されるハロゲン化アルキル基であり、Xはハロゲン原子、nは1～5の整数である。

【0040】このポリメタクリレートの重量平均分子量は10,000～200,000程度が好ましい。また、ポリメタクリレートはホモポリマーであっても、コポリマーであってもよく、(メタ)アクリレート単位が10～100wt%存在することが好ましい。モノマーとしては、炭素数1～5程度のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート、スチレン等が使用できる。このようなポリメタクリレートは1種または2種以上で使用する

ことができる。

【0041】有機高分子物質として、前記有機金属化合物との反応に不活性なさらに他の非反応性高分子物質を併用してもよい。

【0042】A、B、Cは有機溶媒に溶解され、反応液とされる。好ましくはA、B、Cが溶解可能な共通有機溶媒を使用される。有機溶媒としては例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；非プロトン性極性溶媒(例えば、N-メチルピロリドン、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等)；あるいはこれらの混合溶媒等があげられる。

【0043】有機・無機高分子複合体の組成物における各成分の使用割合は、Bのアミド結合を有する高分子物

10

質を必須とするポリオキサゾリンやポリジメチルアクリルアミド100重量部に対して、Aにおける有機金属高分子化合物が10～5000重量部、特に10～2000重量部、さらには50～1500重量部、より好ましくは、100～1000重量部であることが好ましい。この範囲外では、複合化の意義が少なくなってくる。

【0044】すなわち、Aの化合物が少なすぎると、金属高分子物質が含有されている効果が認められなくなってくる。有機・無機高分子複合体の物理的特性特性の中で、例えばガラス転移温度は、その複合体の性質として発現し、構成されている高分子自体が有していた熱的特性を大きく改善できる。しかしながら、これが少ないと、Bの有機高分子物質自体のガラス転移温度とはほぼ同一となり、変化が生じているとは判断できなくなってきた、複合体化する意義がなくなってくる。

【0045】一方、Aにおける有機金属高分子化合物が多すぎると、Bの有機高分子物質とAの金属高分子物質との相溶性が悪くなり、相分離することによる透明性の劣化が生じ、均質なフィルムが得られなくなってくる。

【0046】なお、Bの使用量が増加するにつれて有機・無機高分子複合体の透明性が向上する傾向を示す。有機・無機高分子複合体の透明化に必要なBの量は、Aにおける有機金属化合物の種類と量や、有機金属化合物との相溶性等の要因により変化するので前記範囲内において適当に選択できる。

【0047】Cの高分子物質を用いる場合は、例えば、Bの高分子物質100重量部に対して、Aにおける有機金属化合物は10～5000重量部、特に25～5000重量部、より好ましくは、50～2500重量部、さらには100～1000重量部、Cの高分子物質は0～3000重量部、特に1～3000重量部、さらには10～3000重量部、より好ましくは、50～2000重量部であることが好ましい。

【0048】Cの使用により、AとBとの複合効果をより改善することができる。具体的にはFT-IRスペクトル(フーリエ変換赤外線吸収スペクトル)では、通常、Cに固有の吸収ピークが観測できず、有機・無機高分子複合体としての物理的特性にも影響は及ぼさない。一方、Cが多すぎると有機高分子物質B、Cと有機金属高分子Aの相溶性が悪くなり、有機高分子の析出や相分離、透明性の劣化等が生じ均質なフィルムが得られにくくなる。

【0049】有機金属化合物は、BあるいはBおよびCの有機高分子物質の存在下、反応液中で公知の方法に従い、加水分解重合される。この重合は、酸触媒の存在下で行ってもよい。酸触媒としては無機酸(例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等)；有機酸(例えば、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸)が使用

できる。なお、重合反応は不活性ガスの存在下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。また、加水分解重合に伴って生成するアルコールを除去しながら重合してもよい。これにより有機成分と無機成分が複合化する。

【0050】有機・無機高分子複合体のフィルムの作製においては、前記反応溶液が一定の組成系、反応条件下で、所望の粘度に到達したら、ガラス・石英・シリコンなどの平面基板上に、前記反応溶液を滴下し、スピコートする。ここでスピコート条件は予め、溶液粘度、回転数や回転時間と、膜厚との関係を把握しておくことにより、所望の膜厚の有機・無機高分子複合体を得る。スピコート後、窒素雰囲気下で70℃から150℃まで段階的に加熱し、溶媒を除去して硬化させる。これによって均質性、かつ所望の膜厚のあるフィルムが作製できる。

【0051】有機・無機高分子複合体のフィルムの屈折率の制御には、AおよびB、あるいはA、BおよびCの置換基効果のすべてが利用できるもので非常に屈折率制御の選択の幅が広がる。従って、それぞれの有機・無機高分子複合体において、A～Cの2または3の成分のうち、安定な屈折率が得られる組み合わせを用い、導波路構造中のコア部分用とクラッド部分用に適用すればよい。

【0052】本発明の光導波路の構造は一般に製造されている光導波路構造と同一でよい。例えば、ファイバ型、スラブ型、リッジ型、埋め込み型等があり、光導波路のコアとクラッドの寸法および、屈折率nの関係は、光の波長や使用するモードで適したものにすればよい。コア部分とクラッド部分の比屈折率(n)差を0.3～1.0%にすればよい。

【0053】埋め込み型光導波路の製造方法について図1を参照しながら説明する。図1は、本発明による埋め込み型光導波路の作製方法の一例を示すものである。1は平面基板、2は下部クラッド層、3はコア層、4はアルミニウム蒸着膜、5はレジスト層を示す。

【0054】まず、有機・無機高分子複合体の前駆体反応溶液をガラス・石英・シリコン等の基板1の上に滴下後、スピコートして有機・無機高分子複合体の前駆体を薄膜化する。塗布後、窒素雰囲気下で70℃から150℃まで段階的に加熱し、溶媒を除去して所望の膜厚に硬化させる。これによって下部クラッド層2を得る。下部クラッド層2の屈折率は1.4～1.6程度とする。

【0055】この下部クラッド層2の上層に、コア層3を形成する。形成する方法は下部クラッド層2を形成した方法と同一であるが、コア層3で使用する有機・無機高分子複合体の屈折率が下部クラッド層2で使したものとは異なり、コア層3の屈折率は、下部クラッド層2のそれより通常0.3～1.0%程度大きくしている。

【0056】次に、コア層3の上層に蒸着法によりアル

ミニウム薄膜4を形成し、さらにフォトリソを塗布、プリベーク、露光、現像、ポストベークを行い、所定のパターンが描かれたレジスト層5を得る。アルミニウム剥離専用のエッチャントでレジスト層5に被覆されていない部分のアルミニウムを除去し、レジスト層5および、アルミニウム蒸着膜4で保護されていないコア層3の有機・無機高分子複合体をドライエッチング方法で除去する。次に、コア層3の上層につけたアルミニウム蒸着膜をアルミニウム剥離専用のエッチャントで剥離・除去する。最後に、この下部クラッド層2およびコア層3の上層に、上部クラッド層6を形成する。形成する方法は下部クラッド層2を形成した方法と同一である。上部クラッド層6で使用する有機・無機高分子複合体の屈折率は下部クラッド層2で使したものと同じのものである。このようにしてクラッド層およびコア層が有機・無機高分子複合体で形成された埋め込み型光導波路が得られる。図2は本発明による埋め込み型光導波路の断面図の一例である。図2中に示した符号は、図1のものと同一である。

【0057】また、図3は本発明によるリッジ型光導波路の断面図の一例である。図3に示されるように、図1の有機・無機高分子複合体の下部クラッド層2を形成する代わりに、コア層3の屈折率より小さい、シリコン酸化膜をスパッタリングまたは蒸着法で形成しておく。以下、前述の図1と同一の工程を経るが、途中、上部クラッド層6を有機・無機高分子複合体で形成する代わりに、空気にする事で、下部クラッド層2がシリコン酸化膜、コア層3が本発明の構成要素である有機・無機高分子複合体、上部クラッド層6が空気であるリッジ型の光導波路が得られる。

【0058】

【作用】本発明に用いる当該有機・無機高分子複合体は、A、BあるいはA、B、Cの各高分子単位構造中に含むことが可能なアルキル基、アリール基、ハロゲン基等の置換基の効果によって、広範囲の屈折率を精密にかつ容易に制御することができる。従って、本発明における有機・無機高分子複合体光導波路構造中のコア部分およびクラッド部分の屈折率制御を容易に行うことができる。この際、最終組成比はほぼ仕込量程度であり、屈折率制御はより容易となる。

【0059】また、本発明に用いる有機・無機高分子複合体は、熱的特性、例えばガラス転移温度が、その複合体の性質として発現し、構成されている高分子自体が有していた熱的特性を大きく改善できる。従って、本発明における有機・無機高分子複合体光導波路は、有機高分子だけで作製した導波路に比較して、耐熱性を向上することができる。

【0060】さらに、本発明に用いるそれぞれの高分子構造中の一部または全部の水素原子を、重水素原子やハロゲン原子等で置換すれば、本発明における有機・無機

高分子複合体光導波路において、可視光領域から近赤外波長領域に至るまで、極めて低損失な特性を得ることが可能となる。この場合、全構成成分を置換する必要は必ずしもないので、製造法も簡易となる。

【0061】

【実施例】以下実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0062】実施例1

(1) 下部クラッド層成膜方法

市販の2-メチル-2-オキサゾリン14~15ml、p-トルエンスルホン酸メチルエステル6ml程度および、アセトニトリル40~50mlの混合液を還流温度で20時間反応させた。その結果、重合度20±5のポリオキサゾリンを得た。

【0063】得られたポリオキサゾリンをエタノールに溶解した。得られた溶液に窒素ガス雰囲気中で蒸留により精製したメチルトリエトキシシランを酸触媒とともに添加し、均一なゾル-ゲル反応溶液とした。このとき、ポリオキサゾリン100重量部に対する各成分の使用割合は、メチルトリエトキシシランは200重量部とした。その後、恒温槽中、50℃で72時間反応させてゾルを生成させた。さらに得られた溶液を70℃で100時間反応させ、ゲル化を促進させた有機・無機高分子複合体のエタノール溶液を得た。

【0064】次に、3インチのシリコン基板上に、得られた有機・無機高分子複合体のエタノール溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が20μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間、加熱乾燥して、溶媒であるエタノールを除去した。

【0065】加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体Iが得られた。なお、このフィルムはエタノールに対して不溶化していた。また、この有機・無機高分子複合体のガラス転移温度をTMAおよびDSC熱分析装置（セイコー電子工業製、TMA-300型および、DSC-220C型）で測定したところ、100℃以上であった。さらに、この有機・無機高分子複合体の有機高分子Bの含量（重量%）を測定した結果、約40±20%であった。

【0066】(2) コア層成膜方法

複合体Iにおけるメチルトリエトキシシランの代わりに、メチルトリエトキシシランと、これに加えてフェニルトリエトキシシランを総量で200重量部用いる以外、前記複合体Iと同一条件にて反応させたところ、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体IIが得られた。また、この有機・無機高分子複合体のガラス転移温度を測定したところ、100℃以上であった。

【0067】(3) 光導波路作製方法

このようにして得られた複合体Iのフィルムで構成された下部クラッド層上に、複合体IIにおけるエタノール溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が8μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるエタノールを除去し、硬化させることでコア層を形成した。次に、EB蒸着機でアルミニウム薄膜を、2000オングストロームの膜厚で蒸着した後、レジスト処理を行った。まず一般のポジ型レジストをスピンコートで塗布した後、110℃で2分間、プリベークを行った。次に、線幅が8μmで、全長50mmのフォトマスクを通じて紫外線露光を行い、専用のレジスト現像液で未露光部分を除去した。次に135℃で30分間、ポストベークを行った後、レジストコートされていない部分のアルミニウムを専用のエッチャントで除去した。洗浄乾燥後、酸素ガスを用いたRIEドライエッチング処理を行い、コア層部分をリッジ型に長さ50mm、幅8μm、高さ8μmの直線矩形パターンにエッチングした。

【0068】エッチング後、コア層上部のアルミニウムマスクを専用のエッチャントで溶解した。最後に複合体Iにおけるエタノール溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が20μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるエタノールを除去し、硬化させることで上部クラッド層を形成した。このようにして埋め込み型有機・無機高分子複合体光導波路が得られた。

【0069】この有機・無機高分子複合体光導波路に波長1300(nm)の光を用いて、カットバック法で光伝搬損失を測定した。測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.5(dB/cm)以下であった。また波長650(nm)の光を用いた測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.3(dB/cm)以下であった。なお、上、下部クラッド層とコア層の屈折率をプリズムカプラー（米国メトリコン社製型式2010）で測定した。この結果、コアとクラッド間の比屈折率差は1%以下であった。

【0070】実施例2

(1) 下部クラッド層成膜方法

市販のジメチルアクリルアミド30.0ml、アゾイソブチロニトリルの添加量をジメチルアクリルアミドのモル数の1%程度とし、テトラヒドロフラン150.0mlの混合液を還流温度で10~20時間程度反応させた。その結果、重合度20のポリジメチルアクリルアミドを得た。実施例1のポリオキサゾリンに換えて、前記ポリジメチルアクリルアミド（重量平均分子量1,000）を用いる以外、前記複合体Iと同一にして反応させたところ加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体IIIが得られた。

【0071】この有機・無機高分子複合体のガラス転移

温度を測定したところ、100℃以上であった。さらに、この有機・無機高分子複合体の有機高分子含量(重量%)を測定した結果、約40±20%であった。

【0072】(2) コア層成膜方法

複合体IIIにおけるメチルトリエトキシシランの代わりに、メチルトリエトキシシランと、これに加えてフェニルトリエトキシシランを総量で200重量部用いる以外、前記複合体IIIと同一条件にて反応させたところ、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体IVが得られた。また、この有機・無機高分子複合体のガラス転移温度を測定したところ、100℃以上であった。

【0073】(3) 光導波路作製方法

このようにして得られた複合体IIIのフィルムで構成された下部クラッド層上に、複合体IVにおけるエタノール溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が8μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるエタノールを除去し、硬化させることでコア層を形成した。次に、EB蒸着機でアルミニウム薄膜を、2000オングストロームの膜厚で蒸着した後、レジスト処理を行った。まず一般のポジ型レジストをスピンコートで塗布した後、110℃で2分間、プリベークを行った。次に、線幅が8μmで、全長50mmのフォトマスクを通じて紫外線露光を行い、専用のレジスト現像液で未露光部分を除去した。次に135℃で30分間、ポストベークを行った後、レジストコートされていない部分のアルミニウムを専用のエッチャントで除去した。洗浄乾燥後、酸素ガスをを用いたRIEドライエッチング処理を行い、コア層部分をリッジ型に長さ50mm、幅8μm、高さ8μmの直線矩形パターンにエッチングした。

【0074】エッチング後、コア層上部のアルミニウムマスクを専用のエッチャントで溶解した。最後に複合体Iにおけるエタノール溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が20μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるエタノールを除去し、硬化させることで上部クラッド層を形成した。このようにして埋め込み型有機・無機高分子複合体光導波路が得られた。

【0075】この有機・無機高分子複合体光導波路に波長1300(nm)の光を用いて、カットバック法で光伝搬損失を測定した。測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.5(dB/cm)以下であった。また波長650(nm)の光を用いた測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.3(dB/cm)以下であった。なお、上、下部クラッド層とコア層の屈折率をプリズムカプラー

(米国メトリコン社製型式2010)で測定した。この結果、コアとクラッド間の比屈折率差は1%以下であった。

【0076】なお、実施例1、2の各光導波路を85℃

一定の条件下で100時間静置してから取り出し、光損失変化を測定した。吸熱による樹脂の劣化・変質に基づく損失増は全くなく、耐熱性の高いことが確認された。

【0077】実施例3

(1) 下部クラッド層成膜方法

複合体IIにおけるメチルトリエトキシシランと、これに加えてフェニルトリエトキシシランを総量で200重量部用いる代わりに、メチルトリエトキシシランとフェニルトリエトキシシランを総量で1000重量部用いる以外、前記と同一条件にて反応させたところ、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体Vが得られた。

【0078】(2) コア層成膜方法

複合体IVにおけるメチルトリエトキシシランと、これに加えてフェニルトリエトキシシランを総量で200重量部用いる代わりに、メチルトリエトキシシランとフェニルトリエトキシシランを総量で1000重量部用いる以外、前記複合体Iと同一条件にて反応させたところ、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体VIが得られた。

【0079】(3) 光導波路作製方法

このようにして得られた複合体Vのフィルムで構成された下部クラッド層上に、複合体VIにおけるエタノール溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が8μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるエタノールを除去し、硬化させることでコア層を形成した。次に、EB蒸着機でアルミニウム薄膜を、2000オングストロームの膜厚で蒸着した後、レジスト処理を行った。まず一般のポジ型レジストをスピンコートで塗布した後、110℃で2分間、プリベークを行った。次に、線幅が8μmで、全長50mmのフォトマスクを通じて紫外線露光を行い、専用のレジスト現像液で未露光部分を除去した。次に135℃で30分間、ポストベークを行った後、レジストコートされていない部分のアルミニウムを専用のエッチャントで除去した。洗浄乾燥後、酸素ガスをを用いたRIEドライエッチング処理を行い、コア層部分をリッジ型に長さ50mm、幅8μm、高さ8μmの直線矩形パターンにエッチングした。

【0080】エッチング後、コア層上部のアルミニウムマスクを専用のエッチャントで溶解した。最後に複合体Iにおけるエタノール溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が20μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるエタノールを除去し、硬化させることで上部クラッド層を形成した。このようにして埋め込み型有機・無機高分子複合体光導波路が得られた。

【0081】この有機・無機高分子複合体光導波路に波長1300(nm)の光を用いて、カットバック法で光伝搬損失を測定した。測定の結果、この導波路の伝搬損

失は0.5 (dB/cm) 以下であった。また波長650 (nm) の光を用いた測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.3 (dB/cm) 以下であった。なお、上、下部クラッド層とコア層の屈折率をプリズムカプラー (米国メトリコン社製型式2010) で測定した。この結果、コアとクラッド間の比屈折率差は1%以下であった。

【0082】実施例4

(1) 下部クラッド層成膜方法

市販の2-メチル-2-オキサゾリン14~15ml、p-トルエンスルホン酸メチルエステル6ml程度およびアセトニトリル40~50mlの混合液を還流温度で20時間反応させた。その結果、重合度20±5のポリオキサゾリンを得た。この得られたポリオキサゾリンと市販のポリメタクリル酸メチル (重量平均分子量12,000) を塩酸を含むジメチルホルムアミド溶液に溶解した。なお、ジメチルホルムアミドは10mlに対して1N塩酸1滴を含む。得られた溶液に窒素ガス雰囲気中で蒸留により精製したメチルトリエトキシシラン (アルドリッチ社製) を添加し、均一なゾルゲル反応溶液とした。このとき、ポリオキサゾリン100重量部に対する各成分の使用割合は、ポリメタクリル酸メチルが500重量部、メチルトリエトキシシランは1000重量部とした。その後、恒温槽中、50℃で72時間反応させてゾルを生成させた。さらに得られた溶液を70℃で100時間反応させ、ゲル化を促進させた有機・無機高分子複合体のジメチルホルムアミド溶液を得た。次に、3インチのシリコン基板上に、得られた有機・無機高分子複合体のジメチルホルムアミド溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が20μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間、加熱乾燥して、溶媒であるジメチルホルムアミドを除去した。加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、淡黄色透明で、均質な有機・無機高分子複合体Xが得られた。また、この有機・無機高分子複合体のガラス転移温度をTMAまたはDSC熱分析装置 (セイコー電子工業製、TMA-300型および、DSC-220C型) で測定したところ、100℃以上であった。

【0083】(2) コア層成膜方法

(1) の下部クラッド層成膜方法における有機・無機高分子複合体Xの組成を、ポリオキサゾリン (100) 重量部に対する各成分の使用割合が、ポリメタクリル酸メチルが500重量部であり、メチルトリエトキシシラン (1000重量部) の代わりに、メチルトリエトキシシランと、フェニルトリエトキシシランを総量で1000重量部とした以外、(1) 下部クラッド層成膜方法と同一に行った。その結果、クラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XIが得られた。またガラス転移温度を測定したところ、100℃以上であった。

【0084】(3) 光導波路作製方法

(1) の下部クラッド層成膜方法で得られた有機・無機高分子複合体Xのフィルムで構成された下部クラッド層上に、(2) のコア層成膜方法で得られた有機・無機高分子複合体XIのジメチルホルムアミド溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が8μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるジメチルホルムアミドを除去し、硬化させることでコア層を形成した。次に、EB蒸着機でアルミニウム薄膜を、2000オングストロームの膜厚で蒸着した後、レジスト処理を行った。まず一般のポジ型レジストをスピンコートで塗布した後、110℃で2分間、プリベークを行った。次に、線幅が8μmで、全長50mmのフォトマスクを通じて紫外線露光を行い、専用のレジスト現像液で未露光部分を除去した。次に135℃で30分間、ポストベークを行った後、レジストコートされていない部分のアルミニウムを専用のエッチャントで除去した。洗浄乾燥後、酸素ガスを用いたRIEドライエッチング処理を行い、コア層部分をリッジ型に長さ50mm、幅8μm、高さ8μmの直線矩形パターンにエッチングした。エッチング後、コア層上部のアルミニウムマスクを専用のエッチャントで溶解した。最後に(1) の有機・無機高分子複合体のジメチルホルムアミド溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が20μmになるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるジメチルホルムアミドを除去し、硬化させることで上部クラッド層を形成した。このようにして埋め込み型有機・無機高分子複合体光導波路が得られた。

【0085】この有機・無機高分子複合体光導波路に波長1300 (nm) の光を用いて、カットバック法で光伝搬損失を測定した。測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.5 (dB/cm) 以下であった。また波長650 (nm) の光を用いた測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.3 (dB/cm) 以下であった。なお、上、下部クラッド層とコア層の屈折率をプリズムカプラー (米国メトリコン社製型式2010) で測定した。この結果、コアとクラッド間の比屈折率差は1%以下であって、そのバラツキも小さかった。

【0086】実施例5

(1) 下部クラッド層成膜

市販の2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリル酸メチルを出発原料としてポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチル) メタクリル酸メチル (重量平均分子量30, 000) を合成した。

【0087】次に、実施例4の(1) 下部クラッド層成膜方法におけるポリメタクリル酸メチルに変えて、前記ポリ (1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル) メタクリル酸メチル (100重量部) を用いる以外、前記実施例4の(1) の下部クラッド層成膜方法

と同一にして反応させたところ、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XIIが得られた。

【0088】(2) コア層成膜

2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリル酸メチル（アルドリッチ社製、37, 376-1）を出発物質としてポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチル）メタクリル酸メチル（重量平均分子量25, 000）を合成した。

【0089】実施例4の(2) コア層成膜方法におけるポリメタクリル酸メチルに代えて、前記ポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチル）メタクリル酸メチルとポリメタクリル酸メチルを総量で（500重量部）と、メチルトリエトキシシラン（1000重量部）を用いる以外、前記実施例1の(2) コア層成膜方法と同一にして反応させたところ、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XIIIが得られた。

【0090】(3) 光導波路作製方法

(1) の下部クラッド層成膜方法で得られた有機・無機高分子複合体XIIのフィルムで構成された下部クラッド層上に、(2) のコア層成膜方法で得られた有機・無機高分子複合体XIIIのジメチルホルムアミド溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が8 μm になるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるジメチルホルムアミドを除去し、硬化させることでコア層を形成した。次に、EB蒸着機でアルミニウム薄膜を、2000オングストロームの膜厚で蒸着した後、レジスト処理を行った。まず一般のポジ型レジストをスピンコートで塗布した後、110℃で2分間、プリベークを行った。次に、線幅が8 μm で、全長50mmのフォトマスクを通じて紫外線露光を行い、専用のレジスト現像液で未露光部分を除去した。次に135℃で30分間、ポストベークを行った後、レジストコートされていない部分のアルミニウムを専用のエッチャントで除去した。洗浄乾燥後、酸素ガスを用いたRIEドライエッチング処理を行い、コア層部分をリッジ型に長さ50mm、幅8 μm 、高さ8 μm の直線矩形パターンにエッチングした。エッチング後、コア層上部のアルミニウムマスクを専用のエッチャントで溶解した。最後に(1) の有機・無機高分子複合体のジメチルホルムアミド溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が20 μm になるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるジメチルホルムアミドを除去し、硬化させることで上部クラッド層を形成した。このようにして埋め込み型有機・無機高分子複合体光導波路が得られた。

【0091】この有機・無機高分子複合体光導波路に波長1300 (nm) の光を用いて、カットバック法で光伝搬損失を測定した。測定の結果、この導波路の伝搬損

失は0.5 (dB/cm) 以下であった。また波長650 (nm) の光を用いた測定の結果、この導波路の伝搬損失は0.3 (dB/cm) 以下であった。なお、上、下部クラッド層とコア層の屈折率をプリズムカプラー（米国メトリコン社製型式2010）で測定した。この結果、コアとクラッド間の比屈折率差は1%以下であって、そのバラツキも小さかった。

【0092】実施例6

(1) 下部クラッド層成膜

実施例4で使用したポリオキサゾリンに換えて、ポリジメチルアクリルアミド（重量平均分子量1, 000）を用いる以外、前記実施例4と同一にして反応させたところ、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XIVが得られた。また、この有機・無機高分子複合体のガラス転移温度を測定したところ、100℃以上であった。

【0093】(2) コア層成膜

(1) の下部クラッド層成膜方法における有機・無機高分子複合体XIVの組成を、ポリジメチルアクリルアミド（100）重量部に対する各成分の使用割合が、ポリメタクリル酸メチルが500重量部であり、メチルトリエトキシシラン（1000重量部）の代わりに、メチルトリエトキシシランと、フェニルトリエトキシシランを総量で1000重量部とした以外、(1) 下部クラッド層成膜方法と同一に行った。その結果、クラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XVが得られた。またガラス転移温度を測定したところ、100℃以上であった。

【0094】(3) 光導波路作製方法

(1) の下部クラッド層成膜方法で得られた有機・無機高分子複合体XIVのフィルムで構成された下部クラッド層上に、(2) のコア層成膜方法で得られた有機・無機高分子複合体XVのジメチルホルムアミド溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が8 μm になるようにスピンコートした。その後、100℃で50時間、150℃で50時間加熱乾燥して、溶媒であるジメチルホルムアミドを除去し、硬化させることでコア層を形成した。次に、EB蒸着機でアルミニウム薄膜を、2000オングストロームの膜厚で蒸着した後、レジスト処理を行った。まず一般のポジ型レジストをスピンコートで塗布した後、110℃で2分間、プリベークを行った。次に、線幅が8 μm で、全長50mmのフォトマスクを通じて紫外線露光を行い、専用のレジスト現像液で未露光部分を除去した。次に135℃で30分間、ポストベークを行った後、レジストコートされていない部分のアルミニウムを専用のエッチャントで除去した。洗浄乾燥後、酸素ガスを用いたRIEドライエッチング処理を行い、コア層部分をリッジ型に長さ50mm、幅8 μm 、高さ8 μm の直線矩形パターンにエッチングした。エッチング後、コア層上部のアルミニウムマスクを専用のエッチャントで溶解し

た。最後に(1)の有機・無機高分子複合体のジメチルホルムアミド溶液を滴下し、加熱乾燥後の膜厚が $20\mu\text{m}$ になるようにスピンコートした。その後、 100°C で50時間、 150°C で50時間加熱乾燥して、溶媒であるジメチルホルムアミドを除去し、硬化させることで上部クラッド層を形成した。このようにして埋め込み型有機・無機高分子複合体光導波路が得られた。

【0095】この有機・無機高分子複合体光導波路に波長 1300nm の光を用いて、カットバック法で光伝搬損失を測定した。測定の結果、この導波路の伝搬損失は 0.5dB/cm 以下であった。また波長 650nm の光を用いた測定の結果、この導波路の伝搬損失は 0.3dB/cm 以下であった。なお、上、下部クラッド層とコア層の屈折率をプリズムカプラー(米国メトリコン社製型式2010)で測定した。この結果、コアとクラッド間の比屈折率差は1%以下であって、そのバラツキも小さかった。

【0096】なお、実施例4～6の各光導波路作製方法に従って作製された光導波路を、 85°C 一定の条件下で100時間静置してから取り出し、光損失変化を測定した。吸熱による樹脂の劣化・変質に基づく損失増は全くなく、耐熱性の高いことが確認された。

【0097】また、さらに下記(a)～(e)を評価した。

(a) 組成重量範囲内での成膜性評価結果その1

実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法における有機・無機高分子複合体の組成を、ポリオキサゾリン(100重量部)に対する各成分の使用割合が、ポリメタクリル酸メチルが10重量部、メチルトリエトキシシランは5000重量部とした以外、実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法と同一に行った。その結果、クラックの発生がなく、淡黄色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XXが得られた。またガラス転移温度を測定したところ、 100°C 以上であった。

【0098】(b) 組成重量範囲内での成膜性評価結果その2

実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法における有機・無機高分子複合体の組成を、ポリオキサゾリン(100重量部)に対する各成分の使用割合が、ポリメタクリル酸メチルが10重量部、メチルトリエトキシシランは30重量部とした以外、実施例1の(1)下部クラッド層成膜方法と同一に行った。その結果、クラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XXIが得られた。このフィルムのガラス転移温度を測定したところ、 100°C 以上であった。

【0099】(c) 組成重量範囲内での成膜性評価結果その3

実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法における有機・無機高分子複合体の組成を、ポリオキサゾリン(100重量部)に対する各成分の使用割合が、ポリメタクリ

ル酸メチルが3000重量部、メチルトリエトキシシランは5000重量部とした以外、実施例1の(1)下部クラッド層成膜方法と同一に行った。その結果、クラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XXIIが得られた。このフィルムのガラス転移温度を測定したところ、 100°C 以上であった。

【0100】(d) 組成重量範囲内での屈折率評価結果その1

実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法における有機・無機高分子複合体の組成を、ポリオキサゾリン(100重量部)に対する各成分の使用割合が、メチルトリエトキシシラン(1000重量部)の代わりに、フェニルトリエトキシシラン(1000重量部)を用いる以外、前記実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法と同一に行った。その結果、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XXIIが得られた。このフィルムの屈折率を測定したところ、 1.50 ± 0.1 であった。

【0101】(e) 組成重量範囲内での屈折率評価結果その2

実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法における有機・無機高分子複合体の組成を、ポリオキサゾリン(100重量部)の代わりにポリジメチルアクリルアミド(100重量部)を用いた。これに対する各成分の使用割合が、メチルトリエトキシシラン(1000重量部)の代わりに、フェニルトリエトキシシラン(3000重量部)を用いる以外、前記実施例4の(1)下部クラッド層成膜方法と同一に行った。その結果、加熱乾燥後の膜の状態はクラックの発生がなく、無色透明で、均質な有機・無機高分子複合体XXIVが得られた。このフィルムの屈折率を測定したところ、 1.50 ± 0.1 であった。

【0102】比較例1

ポリオキサゾリンを用いないで、ポリメタクリル酸メチル100重量部に対して、メチルトリエトキシシラン1000重量部(比較例1)、2000重量部(比較例2)および4000重量部(比較例3)を用いる以外、実施例2の方法と同一にして反応させたところ、ポリメタクリル酸メチルが析出して相分離し、不均一な生成物のみ得られ、有機・無機高分子複合体は得ることができなかった。

【0103】

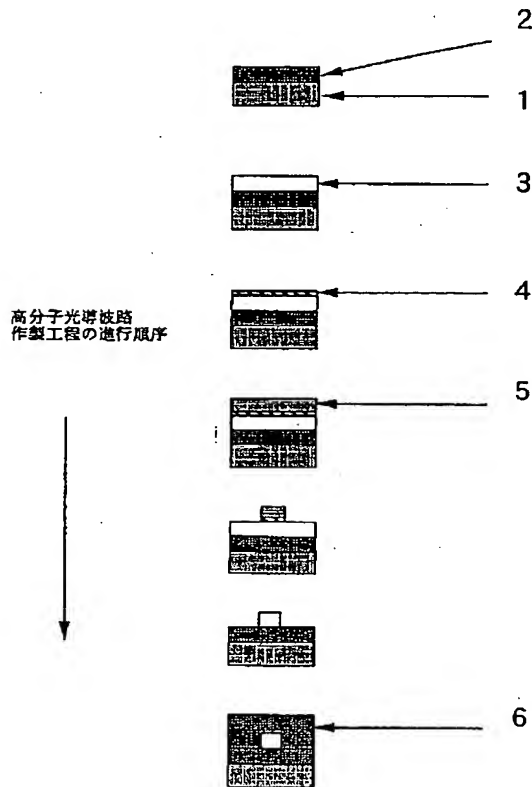
【発明の効果】本発明における有機・無機高分子複合体を用いた光導波路は、従来のものに比較して、A. 有機金属高分子と、B. アミド結合を有する高分子と、必要に応じて、C. 極性基を有する高分子のいずれか、または、全部の各高分子単位構造中に含むことが可能なアルキル基、アリール基、ハロゲン基等の置換基の効果によって、広範囲の屈折率を精密にかつ、容易に制御することができるので、屈折率制御性が良好である。この際、最終組成はほぼ仕込比どおりとなるので屈折率制御はよ

り一層少なくなり、そのバラツキも少ない。

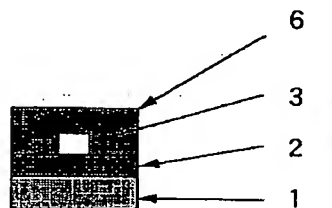
【0104】また、本発明に用いる有機・無機高分子複合体は、物理的特性の一つである熱的特性、例えばガラス転移温度は、その複合体の性質として発現するので、構成されている高分子自体が有する熱的特性が大きく改善されており、従って、高温条件下にさらされても損失増が著しく小さい。単純に有機高分子のみを適用した光導波路と比較して、耐熱性を向上する。また、可視光領域から近赤外領域において優れた光伝搬特性を有することから、低損失な光導波路を提供することができる。

【0105】以上説明したように、可視光領域から近赤外波長領域における光集積回路用材料として有機・無機高分子複合体は適しており、この有機・無機高分子複合体光導波路を用いて作製した光部品により、光特性、信頼性に優れた光伝送システムを構成できる利点がある。

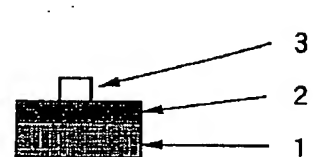
【図1】



【図2】



【図3】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の埋め込み型有機・無機高分子複合体光導波路の作製方法の一例を示す工程図である。

【図2】本発明における埋め込み型光導波路の1例を示す断面図である。

【図3】本発明におけるリッジ型光導波路の1例を示す断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|----------|
| 1 | 平面基板 |
| 2 | 下部クラッド層 |
| 3 | コア層 |
| 4 | アルミニウム薄膜 |
| 5 | レジスト層 |
| 6 | 上部クラッド層 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.